

<p>97-296720/27 E17 J04 AS SIBE CATALYSIS INST 89.01.26 89SU-4661892 (96.11.10) B01J 37/02, 23/04, 23/30 Methyl mercaptan synthesis catalyst prep. - by pre-spraying carrier comprising aluminium and boron oxides and having specific macropore vol. with potassium tungstate soln. (Rus) C97-096157 Addnl. Data: KLADOVAN V, MASHKINA A V, SAVOSTIN YU A CATALYSTS DES TECHN BUR (CATA=)</p>	<p>ASIT 89.01.26 *SU 1608923-A1 C2)</p> <p><u>ADVANTAGE</u> Methanol conversion rate is increased from 66 to 68% and selectivity from 90 to 97% compared to catalysis using a prod. made by the known technique.</p> <p><u>EXAMPLE</u></p> <p>An Al_2O_3 carrier (91 g, contg. 3.6% B_2O_3, 0.08 cm^3/g macropore specific vol.) was sprayed with a soln. of 15 g K_2WO_4 in 71 ml H_2O at a rate of 0.15 l/h per 100 g carrier. After the catalyst had been left to stand for 6 h in air, it was dried for 4 h at 120°C, then calcined for 4 h at 380°C.</p> <p>End K_2WO_4 concn. measured 1.5 wt. %. When used to catalyse the synthesis of methyl mercaptan in a laboratory flow-type apparatus (360°C, 8.4 h contact time), conversion rate measured 67% and selectivity 97%. (3pp2305DwgNo.0/0)</p>	<p><u>USE</u> In chemical manuf., to make catalyst for producing methyl mercaptan as intermediate in methionine synthesis.</p> <p>SU 1608923-A</p>
---	--	--



(19) **SU** (11) **1 608 923** (13) **A1**
(51) МПК⁶ **В 01 J 37/02, 23/04, 23/30**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО
ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ
СССР**

(21), (22) Заявка: 4661892/04, 26.01.1988

(46) Дата публикации: 10.11.1996

(56) Ссылки: Патент Франции N 2253013, кл. C 07 C
149/06, опублик. 1975. Авторское
свидетельство СССР N 1316127, кл. В 01 J
23/04, 1985.

(71) Заявитель:

Специальное конструкторско-технологическое
бюро катализаторов с опытным заводом,
Институт катализа СО АН СССР

(72) Изобретатель: Кладова Н.В.,

Машкина А.В., Савостин Ю.А., Яковлева
В.Н., Кудинов В.П., Борисова Т.В., Балашов
В.А., Самахов А.А.

(54) СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ СИНТЕЗА МЕТИЛМЕРКАПТАНА

(57)

Изобретение относится к катализитической химии, в частности к приготовлению катализатора для синтеза метилмеркаптана. Цель - получение катализатора с повышенной активностью и селективностью. Приготовление ведут путем пропитки алюмоборидного носителя с удельным объемом макропор с радиусом более

1000 A $0,08-0,13 \text{ см}^3/\text{г}$. водным раствором вольфрамата калия в виде аэрозоля. Пропитку проводят со скоростью 0,1-0,3 л/ч на 100 г катализатора с последующей выдержкой на воздухе 6-12 ч и прокаливанием. Степень конверсии возрастает до 68 против 66% при повышении селективности до 97 против 90% на известном катализаторе. 1 табл.

S U
1 6 0 8 9 2 3
A 1

S U
1 6 0 8 9 2 3
A 1



(19) **SU** ⁽¹¹⁾ **1 608 923** ⁽¹³⁾ **A1**
(51) Int. Cl. ⁶ **B 01 J 37/02, 23/04, 23/30**

STATE COMMITTEE
FOR INVENTIONS AND DISCOVERIES

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 4661892/04, 26.01.1988

(46) Date of publication: 10.11.1996

(71) Applicant:
Spetsial'noe
konstruktorsko-tehnologicheskoe bjuro
katalizatorov s optynym zavodom,
Institut kataliza SO AN SSSR

(72) Inventor: Kladova N.V.,
Mashkina A.V., Savostin Ju.A., Jakovleva
V.N., Kudinov V.P., Borisova T.V., Balashov
V.A., Samakhov A.A.

(54) METHOD OF PREPARING CATALYST FOR SYNTHESIS OF METHYLMERCAPTANE

(57) Abstract:

FIELD: catalytic chemistry. SUBSTANCE:
alumina-boride carrier with specific volume
of macropores (pore radii grater than 1000 \AA)
0.08-0.13 cu.cm/g is impregnated with
potassium tungstate in the form of air
sol, this process being conducted with a
velocity 0.1- 0.3 l/h per 100 g of catalyst.

The impregnated carrier is left to stand
under air atmosphere for 6-12 h and then is
calcined. Use of the thus obtained catalyst
enables conversion and selectivity to be
increased, as compared to those obtained
with commonly used catalyst, respectively
from 66 to 68% and from 90 to 97%. EFFECT:
enhanced catalyst efficiency. 1 tbl

S U
1 6 0 8 9 2 3
A 1

1 6 0 8 9 2 3
A 1

Изобретение относится к способам получения катализатора для синтеза метилмеркаптана в технологии получения метионина.

Целью изобретения является получение катализатора с повышенной активностью и избирательностью за счет использования алюмоборидного носителя с удельным объемом макропор с радиусом более

1000 $\text{cm}^3/\text{г}$, раствора вольфрамата калия в виде аэрозоля и пропитки со скоростью 0,1-0,3 л/ч на 100 г катализатора с последующей выдержкой на воздухе в течение 6-12 ч.

Пример 1. К 91 г оксида алюминия, содержащего 3,6% B_2O_3 с удельным объемом макропор 0,08

см³/г (по Hg), во влагоемкости распыляют пропиточный раствор, содержащий 15 г K_2WO_4 в 71 мл воды, со скоростью 0,15 л/ч на 100 г катализатора.

Распыление проводят сжатым воздухом во врачающемся наклонном пропитывателе (угол наклона 40°) со скоростью вращения 30-40 мин⁻¹. Катализатор выдерживают на воздухе 6 ч, далее сушат в сушильном шкафу при 120°C 4 ч, прокаливают при 380°C 4 ч. Содержание K_2WO_4 в катализаторе 15 мас. Удельный объем макропор 0,08 см³/г.

Пример 2 (для сравнения). Аналогичен примеру 1, но отсутствует стадия сушки на воздухе.

Пример 3 (для сравнения). Аналогичен примеру 1, но пропиточный раствор распыляют со скоростью 0,5 л/ч. Носитель при быстрой пропитке частично растрескивается.

Пример 4. Аналогичен примеру 1, только распыление производят со скоростью 0,1 л/ч.

Пример 5 (для сравнения). К 91 г оксида алюминия, содержащего 3,6% B_2O_3 с

удельным объемом макропор $\text{g} > 1000 \text{ см}^3/\text{г}$ по влагоемкости, распыляют пропиточный раствор, содержащий 15 г K_2WO_4 в 71 мл воды. Катализатор провяливают на воздухе 12 ч, сушат в сушильном шкафу при 120°C 4 ч.

Пример 6 (для сравнения). Аналогичен примеру 5, только объем макропор 0,05 см³/г.

Пример 7. Аналогичен примеру 1, только время провяливания 12 ч.

Пример 8 (для сравнения). Аналогичен примеру 1, только время провяливания 4 ч.

Пример 9. Аналогичен примеру 1, но время выдержки на воздухе 8 ч.

Пример 10. Аналогичен примеру 1, только время выдержки на воздухе 10 ч.

Полученные катализаторы испытывают в синтезе метилмеркаптана из сероводорода и метилового спирта в проточной лабораторной установке при 360°C при времени контакта 8,4 ч. Анализ исходной смеси и состава газа после контакта с катализатором проводят хроматографически. Результаты испытания представлены в таблице.

Как следует из представленных данных, описываемый способ позволяет получить катализатор с повышенной активностью степень конверсии возрастает до 68 против 66% при повышении селективности до 97 против 90% ТТТ.

Формула изобретения:

Способ приготовления катализатора для синтеза метилмеркаптана из метанола и сероводорода путем пропитки алюмоборидного носителя водным раствором вольфрамата калия, сушки на воздухе и прокаливания, отличающийся тем, что, с целью повышения катализатора с повышенной активностью и селективностью, в качестве носителя используют носитель с удельным объемом макропор с радиусом более 1000 $\text{cm}^3/\text{г}$, раствор вольфрамата калия берут в виде аэрозоля и пропитку осуществляют со скоростью 0,1-0,3 л/ч на 100 г катализатора с последующей выдержкой на воздухе 6-12 ч.

45

50

55

60

-3-

	Условия приготовления катализатора			Прочность, МПа	Выход метилмеркаптана, мол. %	Избирательность, %	Степень конверсии, %
	объем пор r>1000Å	скорость нанесения, л/ч на 100 г/кг	провяливание, ч				
1	0.08	0.30	6	5.5	65	97	67
2 (ср.)	0.05	0.15	0	5.5	58	93	62
3 (ср.)	0.08	0.50	6	5.0	58	93	62
4	0.13	0.10	6	5.0	65	97	67
5 (ср.)	0.14	0.15	6	3.8	—	—	—
6 (ср.)	0.05	0.15	6	5.0	58	92	63
7	0.09	0.15	12	5.8	65	96	69
8 (ср.)	0.08	0.15	4	5.0	55	92	60
9	0.08	0.15	8	5.6	65	96	68
10	0.08	0.15	10	5.8	65	97	67
11	0.08	0.15	6	5.5	92	97	93
Известный	0.06	—	15	5.0	60	90	66